



경질양극산화를 실시한 Al5052합금의 내공식성에 미치는 ECAP의 영향

손인준*

경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공

Effect of Equal Channel Angular Pressing on the Pitting Corrosion Resistance of Hard Anodized Al5052 Alloy

Injoon Son*

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received August 18, 2015 ; revised August 26, 2015 ; accepted August 28, 2015)

Abstracts

The effect of equal channel angular pressing (ECAP) on the pitting corrosion resistance of hard anodized Al5052 alloy was investigated. The degree of internal stress generated in anodic oxide films during hard anodization was also evaluated with a strain gauge method. The pitting corrosion resistance of hard anodized Al5052 alloy was greatly decreased by ECAP. Cracks occurred in the anodic oxide film during hard anodization and these cracks were larger and deeper in the alloy with ECAP than without. The pitting corrosion was accelerated by cracks. The internal stress present in the anodic oxide films was compressive and the stress was higher in the alloys with ECAP than without, resulting in an increased likelihood of cracks. The pitting corrosion resistance of hard anodized Al5052 alloy was improved by annealing at the range of 473-573K after ECAP processed at room temperature for four passes. The compressive internal stress gradually decreased with increasing annealing temperature. It is assumed that the improvement in the pitting corrosion resistance of hard anodized Al5052 alloy by annealing may be attributed to a decrease in the likelihood of cracks due to the decreased internal stresses in anodic oxide films.

Keywords : ECAP, Pitting Corrosion, Hard Anodization, Internal Stress, Al5052, Crack, Annealing

1. 서 론

최근, 금속재료에 강소성가공을 인가하여 결정립을 미세화하는 방법이 제안되어, 활발한 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾. 금속재료의 결정립을 서브마이크론 또는 나노레벨까지 미세화하면 Hall-Petch관계⁴⁾에 의해서 재료의 강도를 크게 개선시킬 수 있다. 또한, 결정립계를 1 μm 이하로 미세화 시키면, 0.5 T_m (T_m :절대온도로 표시한 금속 또는 합금의 융점)부근

의 비교적 낮은 온도에서 파단까지 약 수백%이상 변형하는 초소성현상이 발현된다. 결정립을 미세화시키는 방법으로는 ECAP (Equal Channel Angular Pressing)법^{3,5)}, HPT (High Pressure Torsion)법⁶⁾, CEC (Cyclic Extrusion Compression)법⁷⁾, ARB (Accumulative Roll Bonding)법⁸⁾ 등이 있으며, 그 중에서도 ECAP법은 단순한 원리로 조작이 간단하고 단면형상의 변화가 없으며, 간단히 반복가공이 가능하다는 점에서 유망하다. 대상으로 하는 금속재료로서는 상온에서 강소성가공이 가능하며, 보다 낮은 온도에서 초소성이 발현되는 Al합금이 가장 널리 사용되고 있다^{9,10)}.

다양한 Al합금 중에서 Al-Mg합금은 고용체강화 및 가공경화로 적당한 강도를 가지며, 내식성, 가공

*Corresponding Author :

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University
E-mail : ijson@knu.ac.kr

성, 용접성이 우수하기 때문에 전신용 Al합금 중에서 용도가 가장 넓다. 또한, 그 사용량에 있어서도 Al-Mg합금은 전체 알루미늄 압연품 중, Al-Mg-Si 합금, 순Al합금 다음으로 가장 많이 사용되고 있다. 1930년대에 각종 Al-Mg합금이 개발된 이후, 용탕 처리법, DC주조법, 강력한 압연기의 개발에 의해서 그 용도가 광범위하게 넓어졌으며, 현재는 맥주캔, 장식품, 식기용 재료로 널리 사용되고 있다. 약 2~3%의 마그네슘을 함유하는 Al-Mg합금의 대표적 합금인 Al5052는 일반관금, 선박, 차량, 건축, 음료수캔 등의 분야에 널리 적용되고 있다.

한편, Al합금은 본래 활성금속이지만, 자연적으로 안정한 산화피막이 표면에 형성되기 쉽기 때문에 양호한 내식성을 가지고 있다. 하지만, 염소이온을 포함하는 환경 하에서는 산화피막이 파괴되어 국부 부식인 공식(pitting corrosion)이 발생하기 쉽다¹¹⁾. Al합금의 내공식성을 향상시키기 위해서 합금원소의 선택, 캐소드방식, 양극산화, 비금속피복 등이 행해지고 있으나, 그 중에서도 양극산화는 비용이 저렴하고, 강도와 내식성 둘 다 개선할 수 있기 때문에 공업적으로 널리 적용되고 있다.

하지만, 양극산화를 실시한 Al-Mg합금의 내공식성에 미치는 ECAP의 영향에 대해서는 거의 보고되지 않았으며, 또한 ECAP에 의해서 내공식성이 변화하는 요인에 대해서도 불명확한 점이 많다. 따라서 본 연구에서는 전기화학적 방법을 사용하여 양극산화를 실시한 Al-Mg합금의 내공식성에 미치는 ECAP의 영향을 조사하였다. 또한, 스트레인게이지를 이용하여 양극산화피막의 내부응력을 평가함으로써 Al-Mg합금의 내식성이 ECAP에 의해서 변화되는 요인에 대해서 고찰하였다. ECAP를 실시한 Al-Mg합금에 어닐링을 실시하여 양극산화 Al-Mg합금의 내공식성의 향상 가능성에 대해서도 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 ECAP에 의한 초미세립 Al5052합금의 제작

본 실험에서는 Al-Mg합금으로 Al5052(2.5%Mg, 0.11%Si, 0.24%Fe, 0.05%Cu, 0.01%Mn, 0.01%Zn, 0.17%Cr, rest Al)를 시험편으로 사용하였으며, 대기중에서 683K, 1시간 균질화 열처리를 실시하였다. 그림 1에 ECAP법의 모식도를 나타내었다. 같은 단면적을 가지며 90도로 굴곡된 채널을 가지는 금형을 사용하여, 상부에서 시험편을 장입하여 강제로 밀어내는 방법으로 굴곡부에서 시료내부에 전단스트레인을 도입시켰다. ECAP는 상온에서 4회

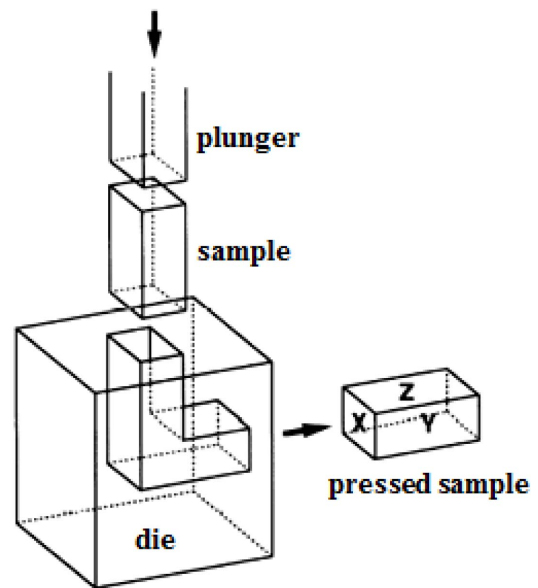


Fig. 1. Schematic diagram of ECAP.

실시하였으며, 윤활제로 이황화몰리브덴(MoS₂)를 사용하였다. 2회 이후의 ECAP는 시료를 길이방향으로 90도 회전시키는 Route Bc방법으로 실시하였다¹²⁾. Al5052합금의 ECAP전의 결정립의 크기는 30~50 μm, ECAP후는 0.5~1.0 μm인 것이 TEM관찰로 확인되었다¹³⁾.

2.2 경질양극산화 및 양극산화피막의 내식성 평가

경질양극산화의 전처리로 에머리지(No.1500)로 연마한 시험편을 NaOH 0.75 mol/L, 298K의 수용액에서 30초간 에칭, HNO₃ 0.48 mol/L의 수용액에서 30초간 중화를 실시한 후, 메탄올과 과염소산의 혼합용액(메탄올:과염소산 = 4:1, 293K)에서 10V의 전압에서 전해연마를 실시하였다. 경질양극산화는 H₂SO₄ 1.53 mol/L와 Al₂(SO₄)₃·16H₂O 0.0185 mol/L를 함유하는 수용액에서 100, 200, 400 A/m²의 정전류에서 40분간 실시하였다. 또한, 양극산화피막의 부식시험은 시험편을 AlCl₃ 0.2 mol/L의 pH 2.8, 298K의 수용액에 30분간 침지한 후, 측정개시전위 -1.0 V(vs. NHE)에서 LSV법으로 1 mV/s의 속도로 비한 전위에서 귀한 전위로 이동시켜 분극곡선을 측정하였다. 또한, 같은 수용액에 시험편을 30분간 침지한 후, 1.2 V (vs. NHE)의 정전위로 유지시켜 애노드전류 밀도의 경시변화를 조사하여 내식성을 평가하였다.

2.3 양극산화피막에 발생하는 내부응력의 측정

양극산화시 Al5052합금의 모재에 가해지는 스트레인을 측정하는 것으로 양극산화피막의 내부응력의 정도를 평가하였다. 스트레인측정을 위해서 제

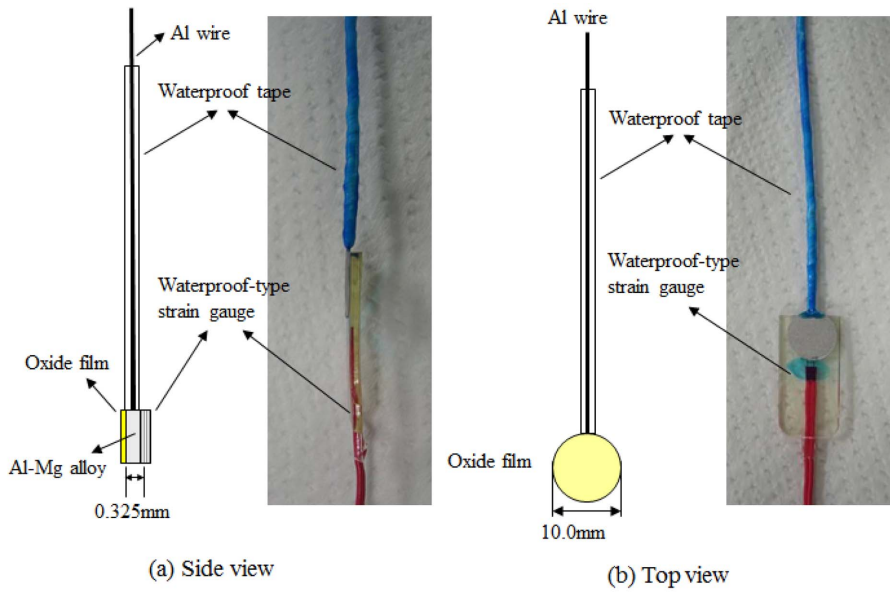


Fig. 2. Schematic diagram of Al5052 alloy electrode for measurement of internal stress generated in anodic oxide film during anodization.

작한 전극을 그림 2에 나타내었다. 방전가공으로 잘라낸 직경 10 mm, 두께 0.325 mm의 Al5052합금의 뒷면에 방수형 스트레인게이지(Kyowa Electronic Instrument Co., Ltd, KFW120Ω)를 부착하여 양극산화시 모재의 스트레인변화를 측정하여 산화피막에 발생하는 내부응력의 크기를 평가하였다. 모재에 인장의 스트레인이 생기면 산화피막에 인장응력이, 압축의 스트레인이 생기면 압축응력이 잔류하는 것을 나타낸다¹⁴⁾.

2.4 ECAP를 실시한 Al5052합금의 열처리

ECAP를 실시한 Al5052합금의 어닐링을 대기분위기의 473K~573K에서 2시간 실시하였다. 이후, 어닐링을 실시한 Al5052합금에 경질양극산화를 실시하여 내공식성에 미치는 어닐링의 영향을 조사하였다. 또한, 스트레인게이지법을 이용하여 양극산화피막의 내부응력에 미치는 어닐링의 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양극산화피막의 내공식성에 미치는 ECAP처리의 영향

그림 3에 200 A/m²에서 양극산화를 실시한 Al5052합금의 분극곡선에 미치는 ECAP의 영향을 나타내었다. ECAP를 실시하지 않은 Al5052합금은 부식전위에서 애노드방향으로 분극시켜도 전류밀도의 급격한 증가가 관찰되지 않았다. 즉 본 실험의 1 mV/s의 전위이동속도에서는 3 V (vs. NHE)까지 공식이 발생

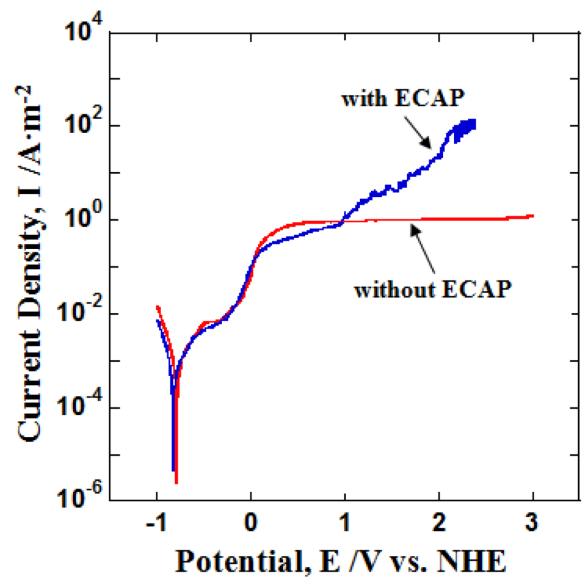


Fig. 3. Effect of ECAP on the polarization curves of hard anodized Al5052 alloys in a solution containing 0.2 mol·L⁻¹ of AlCl₃ (Anodized at 200 A·m⁻² for 40min).

하지 않았음을 나타낸다. 하지만, ECAP를 실시한 Al5052합금에서는 약 1.0 V (vs. NHE) 부근에서 전류밀도가 급격히 증가하였으며, 이는 공식의 발생에 의한 것을 나타낸다. 즉, 경질양극산화를 실시한 Al5052합금의 내공식성은 ECAP에 의해서 크게 감소함을 알 수 있다.

각각의 전류밀도에서 양극산화를 실시한 Al5052합금을 AlCl₃ 0.2 mol/L의 수용액에서 1.2 V (vs. NHE)로 유지하였을 때, 애노드전류밀도의 경시변

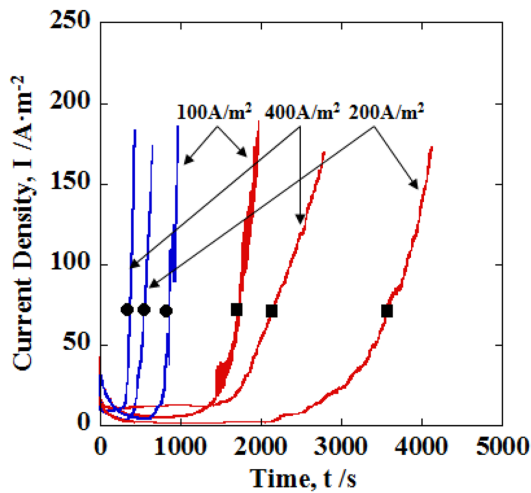


Fig. 4. Time-dependence of the anodic current densities of hard anodized Al5052 alloys at constant potential of 1.2V in 0.2 mol·L⁻¹ of AlCl₃ (■: without ECAP, ●: with ECAP).

화를 그림 4에 나타내었다. Al5052의 애노드전류밀도는 일정 시간 후에 공식의 발생으로 인하여 급격히 증가하였다. 공식이 발생하기까지의 시간은 양극산화시의 전류밀도에 상관없이 ECAP를 실시한 것이 짧았으며, 이는 ECAP를 실시함으로써 내공식성이 저하됨을 나타낸다. 특히 양극산화시의 전류밀도가 높을수록 ECAP에 의한 내공식성의 저하가 현저하게 나타남을 알 수 있다.

3.2 경질양극산화피막의 관찰

그림 5에 400 A/m²에서 40분간 양극산화를 실시한 Al5052합금의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. ECAP의 유무에 관계없이 Al5052합금의 표면에는 많은 수의 크랙이 존재함을 알 수 있다. 이는 양극산화피막의 내부응력에 의해서 형성된 것으로 생각된다. ECAP유무에 따른 크랙의 폭과 길이를 비교하면, ECAP를 실시한 Al5052합금의 표면(b)에는 ECAP를 실시하지 않은 합금(a)보다 크랙의 폭이 넓고 긴 것을 알 수 있다. 크랙이 존재하는 개소에서는 소재가 노출되기 쉽기 때문에 Al의 공식이 촉진될 것으로 예상된다. 따라서 ECAP에 의해서 양극산화 Al5052합금의 내공식성이 저하되는 요인으로서 양극산화피막에 존재하는 크랙이 영향을 미치고 있는 것이 시사된다.

3.2 양극산화피막의 내부응력에 미치는 ECAP처리의 영향

그림 3, 4에서 알 수 있듯이, 경질양극산화를 실시한 Al5052합금의 내공식성은 ECAP에 의해서 크

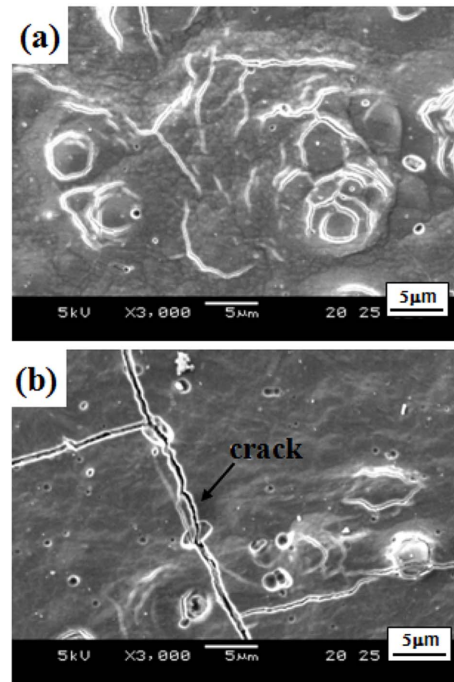


Fig. 5 SEM images of hard anodized Al5052 alloys without ECAP (a) and with ECAP (b) at 400 A·m⁻² for 40min.

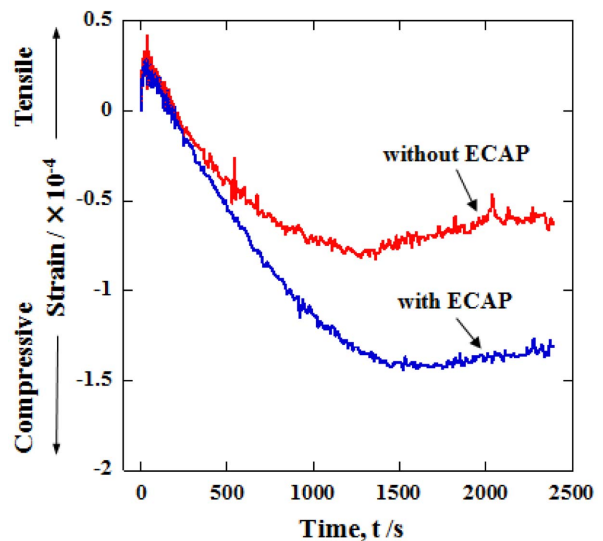


Fig. 6. Time-dependence of strain in Al5052 alloys during hard anodization at 400 A·m⁻² in a solution containing 1.53 mol·L⁻¹ of H₂SO₄ and 0.0185 mol·L⁻¹ of Al₂(SO₄)₃ at 273 K.

게 저하되었다. 그 원인을 조사하기 위해서 양극산화피막의 내부응력을 평가하였다. 그림 6에 Al5052합금을 400 A/m²에서 양극산화를 실시할 때 모재에 가해지는 스트레인(변형률)을 나타내었다. 모재의 스트레인이 양의 값을 가지면 양극산화피막에 인장응력이, 음의 값을 가지면 압축응력이 존재하는 것을 나타낸다. ECAP유무에 상관없이 양극산화 초기에는 인장의 내부응력이 발생하였지만, 약 30초 후

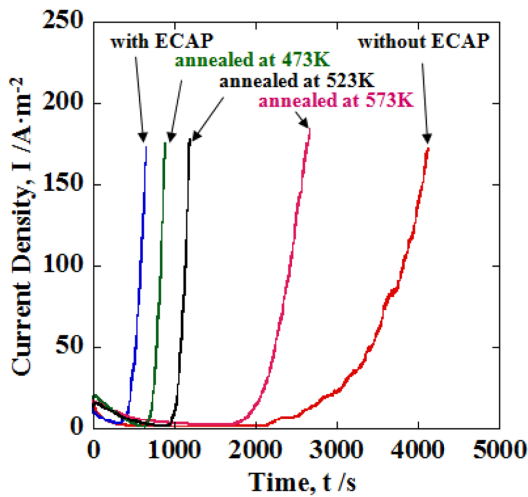


Fig. 7. Effect of annealing temperature on the time-dependence of the anodic current densities of hard-anodized Al5052 alloys at constant potential of 1.2 V in 0.2 mol·L⁻¹ of AlCl₃ solution. (Anodized at 200 A·m⁻² for 40min)

부터는 압축응력이 발생하였다. 양극산화피막에 생기는 내부응력에 미치는 ECAP의 영향을 보면, 양극산화 시작 3분간은 ECAP의 유무에 의한 내부응력의 현저한 차이는 나타나지 않았지만, 그 이후는 ECAP를 실시한 Al5052합금이 명확히 큰 압축응력이 발생하고 있음을 알 수 있다.

3.3 양극산화피막의 내공식성 및 내부응력에 미치는 열처리의 영향

ECAP를 실시한 Al5052합금을 473 K ~ 573 K에서 2시간 어닐링을 실시하였다. 이후, 200 A/m²에서 양극산화를 실시하고, AlCl₃ 0.2 mol/L의 수용액에서 1.2 V (vs. NHE)로 유지하였을 때, 애노드전류밀도의 경시변화로부터 내공식성을 평가하였다. 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 경질양극산화를 실시한 Al5052합금의 공식이 발생할 때까지의 시간은 어닐링온도가 높아질수록 늘어났으며, 이는 ECAP를 실시한 경질양극산화 Al5052합금의 내공식성이 어닐링에 의해서 개선되었음을 나타낸다.

ECAP를 실시한 Al5052합금을 473K~573K의 온

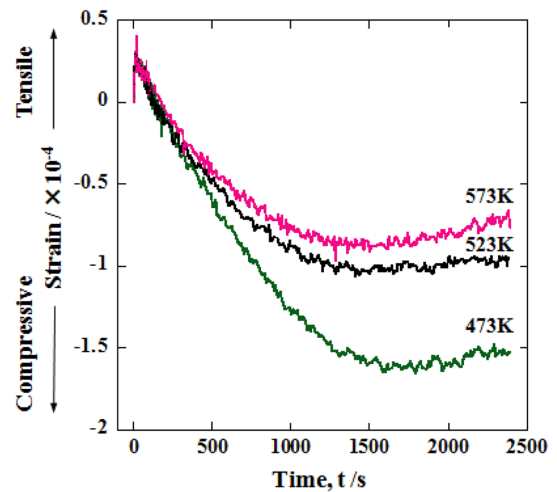


Fig. 8. Effect of annealing temperature on the strain in Al5052 alloys during hard anodization at 400 A·m⁻² in a solution containing 1.53 mol·L⁻¹ of H₂SO₄ and 0.0185 mol·L⁻¹ of Al₂(SO₄)₃ at 273 K.

도에서 어닐링을 실시한 후, 양극산화시 모재에 가해지는 스트레인을 조사한 결과를 그림 8에 나타내었다. Al5052합금의 양극산화피막의 내부응력은 어닐링온도가 높아질수록 감소하였다. ECAP를 실시한 양극산화 Al5052합금의 공식이 발생하기까지의 시간은 어닐링온도가 높아질수록 늘어났으며(그림 7), 이는 양극산화피막의 내부응력이 어닐링온도가 상승함에 따라서 감소되는 것과 대응된다. 즉, 양극산화 피막의 내부응력이 내공식성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3.4 Al5052합금의 내부응력에 미치는 ECAP 및 어닐링의 영향

ECAP실시 후, 어닐링 실시 후의 Al5052합금 (311)면의 X선회절패턴 결과로부터 계산한 반가폭, 회절강도, 격자정수를 표 1에 나타내었다. Al5052합금 (311)면의 회절각은 ECAP에 의해서 고각도 쪽으로 이동하였다. 또한, Al5052합금에 어닐링을 실시하면, 어닐링 온도가 증가함에 따라서 (311)면의 회절각은 저각도 쪽으로 이동하였다. ECAP에

Table 1. Lattice constants of Al5052 alloy calculated by X-ray diffraction patterns

Substrate	2θ [degree]	Intensity [cps]	d(311) [Å]	half width [deg]	Lattice constant by d ₍₃₁₁₎ [Å]
Without ECAP	93.85	2022	1.2246	0.129	4.0613
WithECAP	93.94	795	1.2237	0.360	4.0584
ECAP+473K annealing	93.91	852	1.2240	0.231	4.0594
ECAP+523K annealing	93.91	1519	1.2240	0.198	4.0594
ECAP+573K annealing	93.89	3254	1.2242	0.128	4.0601

의해서 반가폭은 넓어지고 회절강도는 낮아졌으나, 어닐링을 실시하면 반가폭은 좁아지고 회절강도도 높아졌다. 이는 ECAP에 따른 반가폭의 넓어짐은 결정립미세화와 결정내의 불균일스트레인 증가에 의한 것으로 생각된다. 또한, Al5052합금의 격자정수는 ECAP에 의해서 작아졌으나, 어닐링을 실시하면 ECAP를 실시하지 않은 Al5052합금에 근접하였다. 따라서 격자정수의 변화로부터, Al5052합금에 ECAP를 실시하면 압축의 내부응력이 존재하며, 또한 그 압축응력은 어닐링에 의해서 완화되는 것을 알 수 있다¹⁵⁾. ECAP처리 및 어닐링에 의한 Al합금 격자정수의 변화는 Stolyarov¹⁶⁾, Korchev¹⁷⁾에 의해서도 보고되었다. Stolyarov는 ECAP에 의해서 Al-5%Fe합금 (311)면의 회절각이 고각도쪽으로 이동하며, 이는 Fe-Al계 석출물이 Al모상에 재고용되어 과포화고용체를 형성하였기 때문이라고 고찰하였다. Korchev는 99.1%Al합금 (200)면의 회절각이 ECAP에 의해서 고각도 쪽으로 이동하고, 어닐링에 의해서는 저각도 쪽으로 이동하였으며, 이는 Al_3Fe_2Si 석출물이 ECAP에 의해서 재고용되어서, 다시 어닐링에 의해서는 Al_3Fe_2Si 석출물이 재석출하였기 때문이라고 보고하였다. Al5052합금에서도 Si, Fe 등과 같은 합금원소가 존재하고 있으므로, ECAP에 의해서 Al보다 원자반경이 작은 Fe, Si이 Al모상에 재고용하였기 때문에 Al (311)면의 회절각이 고각도 쪽으로 이동하였다고 생각된다. 또한, 어닐링에 의한 (311)면 회절각의 저각도쪽에서의 이동은 Fe과 Si의 재석출에 의한 것으로 생각된다.

일반적으로 금속표면에 양극산화피막의 형성되면, 소지금속과 산화피막의 몰 체적 차이에 의해서 산화피막에 내부응력이 발생한다. Pilling-Bedworth비 (산화피막과 소지금속의 몰 체적비)가 1.28인 Al_2O_3/Al 계에서는 산화피막에 압축응력이 잔류한다고 보고되고 있으며¹⁸⁾, 본 연구에서도 양극산화피막에 압축의 잔류응력이 관찰되었다. 즉, 산화피막은 팽창하려고 하지만 벌크소재의 구속 때문에 팽창할 수 없기 때문에, 결국 산화피막에 압축응력이 잔류하게 된다.

한편, 경질양극산화 Al5052합금의 내공식성은 ECAP에 의해서 크게 저하되었다. 양극산화피막의 내부응력은 ECAP에 의해서 크게 증가하였으며(그림 6), 이러한 내부응력의 증가는 양극산화피막에 크랙의 발생을 촉진시켰다(그림 5). ECAP에 의해서 양극산화피막의 압축응력이 증가하는 이유는 ECAP에 의해서 Al5052합금 소재의 압축응력이 증가하기 때문이라고 생각된다. ECAP후에 어닐링을 실시한 Al5052합금 경질양극산화피막의 내공식성

은 어닐링 온도가 증가할수록 향상되는 경향을 나타내었다. 어닐링 온도가 증가할수록 양극산화피막의 내부응력도 감소하였으며, 이로 인하여 양극산화피막내의 크랙의 발생이 억제되어 내공식성이 향상되었다고 생각된다.

4. 결 론

Al5052합금의 경질양극산화피막의 내공식성에 미치는 ECAP의 영향을 조사하였다. 경질양극산화를 실시한 Al5052합금의 내공식성은 ECAP에 의해서 크게 저하되었다. 양극산화피막에는 크랙이 존재하였으며, ECAP를 실시한 것이 크랙의 폭이 넓고 깊었으며, 더 많이 존재하였다. 양극산화피막에는 압축응력이 잔존하였으며, ECAP에 의해서 잔류 압축응력이 크게 증가하였으며, 이는 양극산화피막에 크랙의 발생을 촉진시켰다. Al5052합금의 양극산화피막의 내공식성이 어닐링에 의해서 개선되는 것은 양극산화피막의 내부응력이 어닐링에 의해서 감소되어, 크랙의 발생이 억제되었기 때문이라고 생각된다.

후 기

이 논문은 경북대학교(KNU) 학술연구비에 의해서 연구되었음을 밝힙니다.

References

1. Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko, T.G. Langdon, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1599.
2. R. Z. Valiev, T. G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.*, 51 (2006) 881.
3. Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Scripta Mater.*, 35 (1996) 143.
4. N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953) 25.
5. V. M. Segal, V. I. Reznikov, A.E. Drobyshevsky, V.I. Kopylov, *Russian Metallurgy (metally)*, 1 (1981) 99.
6. N. A. Smirnova, V. I. Levit, V. I. Pilyugin, R. I. Kuznetsov, L. S. Davydova, V. A. Sazonova, *Fiz. Met. Metalloved.*, 61 (1986) 1170.
7. J. Richert, M. Richert, *Aluminum*, 8 (1986) 604.
8. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, R. Hong, *J. Japan Inst. Metals*, 63 (1999) 790.
9. R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.*, A137 (1991) 35.
10. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.*, 45 (2000) 103.

11. J. R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, UAS (1999) 45.
12. Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, T. G. Langdon, Mater. Sci. Tech., 16 (2000) 1239.
13. Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto, T. G. Langdon, Metallurgical and Mater. Trans. A., 31A (2000) 691.
14. M. Seo, K. Ueno, J. Finish. Soc. Jpn., 51 (2000) 365
15. I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima, Z. Horita, Mater. Trans., 49 (2008) 2656.
16. V. V. Stolyarov, R. Lapovok, I. G. Brodova, P. F. Thomson, Mater. Sci. Eng., A357 (2003) 159.
17. Atef. Korchef, Y. Champion, N. Njah, J. Alloy Compd., 427 (2007) 176.
18. N. B. Pilling, R. E. Bedworth, J. Inst. Metals, 29 (1923) 529.